Isomerie-Effekte im Schmelzdiagramm aromatischer Zweistoffsysteme

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

M. Paul Lotter

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Isomerie-Effekte im Schmelzdiagramm aromatischer Zweistoffsysteme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

M. Paul Lotter
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *A. L. Bernoulli* und Privat-Dozent Dr. *F. Bürki*.

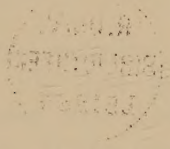
Basel, den 21. Dezember 1932.

Prof. Dr. A. Buxtorf.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVI
Fasciculus Secundus.

MEINER LIEBEN FRAU



Isomerie-Effekte im Schmelzdiagramm aromatischer Zweistoffsysteme.

Einleitung.

In ihrer Arbeit „Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen“[1]) haben *A. L. Bernoulli* und *Alexander Sarasin* die Feststellung gemacht, dass sich bei den Systemen Phenanthren-m-Dioxybenzol (Resorcin) und Phenanthren-p-Dioxybenzol (Hydrochinon) Molekelverbindungen in der Schmelze bilden, und zwar im Verhältnis von einer Molekel Phenanthren zu sechs Molekeln m- oder p-Dioxybenzol. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun zu prüfen, ob dieser Befund nur für diese beiden Systeme gültig ist oder ob nicht auch andere zweifach substituierte aromatische Verbindungen mit chemisch indifferenten „Lösungsmitteln“ entsprechende Molekelverbindungen und Verbindungsverhältnisse aufzuweisen haben.

Zur Ausführung der obengenannten Aufgaben wählten wir als indifferente Lösungsmittel die drei aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen, und zwar aus folgenden Überlegungen heraus. In der obenangeführten Arbeit haben die Verfasser das Auftreten einer Verbindung von Phenanthren mit Resorcin oder Hydrochinon-Molekeln im Verhältnis von 1 : 6 damit erklärt, dass sich auf und unter jedem der drei Benzolkerne des Phenanthrens je eine Dioxybenzolmolekel durch Nebenvalenzbindung festheftet, woraus sich ohne jede weitere spezielle Hypothese die Formel der Verbindung zu sechs Dioxybenzolmolekeln auf je eine Phenanthrenmolekel ergibt[2]). Treten nun bei Kombinationen des Phenanthrens mit einem anderen Partner ebenfalls Molekelverbindungen auf, so müssen sie ebenfalls ein Verbindungsverhältnis von 1 : 6 aufweisen, wenn die vorhin angeführte Überlegung zutreffend ist. Die stöchiometrische Formel ist für Phenanthren und Anthracen $C_{14}H_{10}$, also identisch, dagegen sind die Strukturformeln verschieden. Es ergab sich somit hier eine Gelegenheit, zu untersuchen, ob sich die Verschiedenheit der Struktur auch auf die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen in der Schmelze, wie sie das Phenanthren aufweist, auswirkt. Aus diesem Grunde wählten wir als zweites Lösungsmittel das Anthracen. Das dritte der Lösungsmittel, Naphtalin

[1]) Helv. **13**, 522—524 (1930). [2]) Helv. **13**, 524—525 (1930).

$C_{10}H_8$, hat nur zwei Benzolkerne. Besitzt es ebenfalls die Fähigkeit zur Bildung von Molekelverbindungen, was *Kremann* und *Janitzky*[1]) aus den Schmelzdiagrammen des Naphtalins mit den drei Dioxybenzolen schliessen, so müsste das Verbindungsverhältnis 1 Naphtalinmolekel zu 4 Dioxybenzolmolekeln sein, gemäss der oben schon angeführten Überlegung[2]). Denn eine Molekel Naphtalin hat nur vier freie Benzolringflächen, gegen sechs beim Phenanthren und Anthracen.

Als Partner wählten wir die drei Isomeren von Aminophenol und von Phenylendiamin, die jeweils mit Naphtalin, Phenanthren und Anthracen kombiniert wurden. Es ergaben sich so zwei Gruppen von je neun Versuchsreihen, nämlich:

I. Gruppe:	Naphtalin mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 1.
		b) m-Aminophenol	= Tabelle 2.
		c) p-Aminophenol	= Tabelle 3.
	Phenanthren mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 4.
		b) m-Aminophenol	= Tabelle 5.
		c) p-Aminophenol	= Tabelle 6.
	Anthracen mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 7.
		b) m-Aminophenol	= Tabelle 8.
		c) p-Aminophenol	= Tabelle 9.
II. Gruppe:	Naphtalin mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 10.
		b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 11.
		c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 12.
	Phenanthren mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 13.
		b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 14.
		c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 15.
	Anthracen mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 16.
		b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 17.
		c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 18.

Experimenteller Teil.

Die Substanzen stammen fast alle von der Firma *Schering-Kahlbaum*, nur das o- und m-Aminophenol von der Firma *Riedel-de Haën*. Sie wurden in der reinsten Form, die bei den genannten Bezugsquellen erhältlich war, verwendet. Die Schmelzpunkte differierten allerdings meistens etwas von den in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* angegebenen Werten, so z. B. das Phenanthren, das schon bei 97,2° schmolz, während der entsprechende Tabellenwert 99° ist. In den nachfolgenden Tabellen sind immer die gefundenen Schmelzpunkte der reinen Substanzen angegeben, nicht die Tabellenwerte.

---

[1]) *Kremann* und *Janitzky*, M. **33**, 1055 (1912).

[2]) *Kremann* und *Janitzky* machen keine Angaben über die Molverhältnisse der von ihnen für die Systeme Naphtalin-Resorcin und Naphtalin-Brenzcatechin festgestellten Molekelverbindungen.

Die Apparatur.

Zur Bestimmung der Zeit-Temperaturdiagramme wurde die von *A. L. Bernoulli* und *Alex. Sarasin*[1]) angegebene Apparatur verwendet; nur wurden zwei grössere Modelle benützt. Diese boten folgende Vorteile:

1) Man kann in ihnen mit ein und demselben, in ganze Grade eingeteilten Thermometer grössere Temperaturintervalle messen, ohne dass man mitten im Versuche das Thermometer wechseln muss. Ferner bleibt in der längeren Röhre der Quecksilberfaden des Thermometers immer ganz eingetaucht, wodurch auch hier die ganze Quecksilbersäule dauernd im Innern des Apparates sich befindet, also die Fadenkorrektur wegfällt.

2) Ferner wird vermieden, dass bei hohen Temperaturen beim Abkühlen die Temperatur zu rasch abfällt, so dass eventuell auftretende Knicke übersehen werden könnten. Auch die Erwärmungskurve wird, infolge der langsameren Erwärmung, genauer. Bei grossen Temperaturintervallen dehnt sich ferner die Heizflüssigkeit erheblich aus. Die Durchflussöffnungen des Führungsrohres dürfen daher nicht zu hoch oben angebracht sein, da sich sonst zu Anfang des Erwärmens und am Ende des Abkühlens die gewünschte regelmässige Konvektionsströmung nicht mehr einstellen kann.

Die verwendeten Thermometer wurden nach bekannten Methoden geeicht und von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Für Versuche bis zu 100° wurde ein in $^1/_5{}^0$ eingeteiltes Normalthermometer verwendet, dessen Korrektur nur 0,03° betrug und deshalb weggelassen wurde. Für höhere Temperaturen wurde ein in ganze Grade eingeteiltes Thermometer verwendet, dessen Korrektur $-0{,}09^0$ betrug und die mit $-0{,}1^0$ eingesetzt wurde.

Die Durchführung der Versuche erfolgte nach den von *Kremann* in seiner Abhandlung „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen"[2]) zusammengestellten Methoden, die auch in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von *A. L. Bernoulli* und *Alex. Sarasin* eingehend beschrieben sind.

Die Substanzen wurden auf der Analysenwage auf ein mg genau abgewogen und mit einer Federfahne gemischt. Gröbere Krystalle wurden vorher zerkleinert. Auf feineres Pulverisieren haben wir verzichtet, um die gegen Oxydation empfindlichen Aminophenole und Phenylendiamine möglichst vor Sauerstoff zu schützen. Das Gemisch wurde hierauf in das Schmelzrohr des Apparates von *Bernoulli* und *Sarasin* gebracht und nun ziemlich rasch zum Schmelzen erhitzt. Hierauf erfolgte das erste langsame Abkühlen mit genauen Ablesungen von Zeit und Temperatur. Das zweite Erwärmen geschah dann möglichst langsam mit genauen Ablesungen, um eventuelle Knickpunkte der Zeit-Temperaturdiagramme festzustellen.

Verschiedene der verwendeten Substanzen sind, wie schon erwähnt, gegen Sauerstoff empfindlich. Wir haben darum versucht, in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre zu arbeiten, indem gereinigter Stickstoff aus einer Stahlflasche ganz langsam in das Schmelzrohr geleitet wurde. Diese Schutzmassregel erwies sich aber als überflüssig, da die Umwandlungspunkte mit oder ohne Stickstoff-Atmosphäre dieselben Werte ergaben. Wir müssen daraus schliessen, dass die Schmelze durch den immer über ihr lagernden Dampf der geschmolzenen Kohlenwasserstoffe sich selbst hinreichend vor Oxydation schützt.

Schwieriger ist es dagegen, die Sublimation von Phenanthren und Anthracen zu vermeiden, besonders wenn ihr Systempartner ebenfalls einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Am einfachsten ist diese Schwierigkeit zu umgehen, wenn man das Schmelzrohr 3—5 cm über das Heizgefäss herausragen lässt. Kontrollversuche ergaben, dass die derart während einer Versuchsreihe für die Schmelze verlorengehenden Substanzmengen maximal 12 mg betragen, was praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt bei einem Gesamtgewicht der Schmelze von ca. 5 g.

Die Tabellen und Schmelzdiagramme enthalten nur von uns beobachtete, und zwar schon auf die Fixpunkte der Thermometer korrigierte Werte. Die angegebenen

[1]) Helv. **13**, 514 (1930). [2]) Stuttgart 1909.

Zahlen sind die Mittel aus mindestens zwei Abkühlungskurven und der zweiten Erwärmungskurve. Die Genauigkeitsgrenzen sind bei jeder Tabelle bzw. jeder Kurve besonders angegeben.

Versuche mit Naphtalin und den drei Aminophenolen.

In allen den nachfolgenden Tabellen und Kurven beziehen sich die Mol-Prozentzahlen auf den Anteil des Lösungsmittels (Naphtalin, Phenanthren, Anthracen) an der Schmelze. Mit t_1 ist der Temperaturpunkt bezeichnet, bei dem die erste Ausscheidung von Krystallen eines Partners beginnt, während t_2 die eutektische Temperatur darstellt. Die Nummern der Tabellen entsprechen denjenigen der Kurven.

Das System Naphtalin-o-Aminophenol weist den normalen Verlauf des Schmelzdiagrammes eines Zweistoffsystemes auf. Das Eutektikum fällt beinahe mit dem Schmelzpunkt des Naphtalins zusammen. Das Auftreten der beobachteten eutektischen Geraden beweist aber, dass doch ein Eutektikum auftritt, das bei fast 100% Naphtalin liegt, und dass die beiden Partner in festem Zustande ineinander unlöslich sind. Da keinerlei Maxima und keinerlei Knicke auftreten, müssen wir schliessen, dass sich in der Schmelze keine Verbindungen gebildet haben. Längs der ganzen Schmelzlinie von *A* bis *C* erfolgt also die Abscheidung der reinen Komponente o-Aminophenol. Mit *A* ist der Schmelzpunkt des einen Systempartners, hier der des Aminophenols, bezeichnet, mit *D* der des Lösungsmittels, hier also der von Naphtalin. Das Eutektikum *C* fällt in Kurve 1 mit *D* beinahe zusammen.

Tabelle 1.

Naphtalin mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,	79,9	—	100
97,5	107,5	79,9	97,1
95	121,5	79,9	94,18
90	132,7	79,9	88,46
80	145,0	79,9	77,31
60	156,5	79,7	56,10
40	162,5	79,3	37,06
20	167,5	79,5	17,56
0	173,8	—	0

Tabelle 2.

Naphtalin mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	79,9	—	100
97,5	79,2	79,0	97,1
95	83,0	79,1	94,18
90	92,0	79,2	88,46
80	105,0	79,0	77,31
60	107,0	78,8	56,10
40	108,2	78,8	37,06
28,13	109,2	78,8	25
24,65	110,2	78,8	20
20	111,1	78,8	17,56
10	113,8	78,2	8,64
0	117,8	—	0

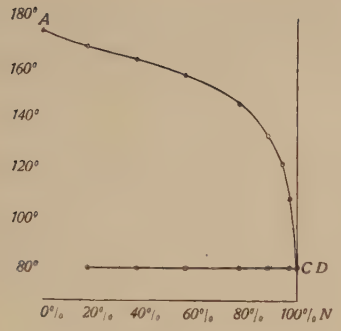


Fig. 1.
Naphtalin mit o-Aminophenol.

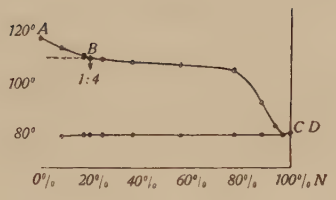


Fig. 2.
Naphtalin mit m-Aminophenol.

Das System Naphtalin-m-Aminophenol (Kurve 2) hat ebenfalls eine durchgehende eutektische Linie (Horizontale); die beiden Partner sind demnach in festem Zustande ineinander unlöslich und es tritt in festem Zustande keine Verbindung auf. Die Schmelzlinie aber zeigt drei Kurvenäste. Längs des Teilstückes *A*—*B* scheidet sich das im Überschuss vorhandene m-Aminophenol rein ab. Bei *B* erleidet die Kurve einen Knick und verläuft ein Stück weit ziemlich gerade, um dann bis zu *C* rasch abzufallen. Aus diesem Verhalten der Kurve lässt sich ersehen, dass bei *B* eine Verbindung auftritt, die sich längs des Teilstückes *B*—*C* abscheidet. Da nun der Knick gerade bei 20 Mol-% Naphtalin erscheint, muss das Verbindungsverhältnis von Naphtalin zu m-Aminophenol 1:4 sein. Der zuerst fast gerade Verlauf dieses Teilstückes lässt auf eine sehr geringe Löslichkeit der Verbindung in der Schmelze schliessen, und erst wenn der prozentuale Anteil des Aminophenols klein geworden ist, fällt die Kurve rasch gegen die eutektische Konzentration zu ab, die bei 97 Mol-% Naphtalin liegt. Von *C* bis *D*, also längs des dritten Kurvenastes, erfolgt Abscheidung von reinem Naphtalin.

Das System Naphtalin-p-Aminophenol zeigt einen dem vorhergehenden Systeme analogen Verlauf. Der Schmelzpunkt der Verbindung, die ebenfalls ein Verbindungsverhältnis von 1:4 aufweist, liegt bei 180°. Der eutektische Punkt ist nicht erkennbar, weil er, wie bei dem System Naphtalin-o-Aminophenol, fast mit dem Schmelzpunkt des reinen Naphtalins zusammenfällt. Die eutektische Gerade aber beweist, dass ein Eutektikum dennoch auch hier vorhanden ist.

Aus den drei obigen Systemen können wir feststellen, dass die Regel von *Kremann* und *Rodinis* bestätigt wird, wonach die ortho-Verbindung keine Molekelverbindungen liefert, wohl aber die meta- und die para-Verbindung. Wesentlicher jedoch ist die Bestätigung der Regel von *Bernoulli* und *Sarasin*, nach der das Verhältnis der

Partner in den Molekelverbindungen von der Zahl der „freien Benzolringflächen“ bestimmt wird. Die bis jetzt gemachten Überlegungen gelten sinngemäss auch für die folgenden Systeme, die deshalb etwas kürzer interpretiert werden können.

Tabelle 3.

Naphtalin mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	79,9	—	100
97,5	122,3	80,0	97,10
95	141	80,0	94,18
90	156,0	80,0	88,46
80	167,2	80,0	77,31
60	174,5	80,0	56,10
43,91	177,5	79,8	40
28,13	180,0	80,0	25
24,65	180,1	79,7	20
20	181,0	79,9	17,56
11,54	183,8	79,8	10
0	187,0	—	0

Tabelle 4.

Phenanthren mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
97,5	108,0	96,7	96
95	123,0	96,5	92,08
90	139,1	96,5	84,64
80	152,0	96,8	71.02
60	160,5	96,3	47,88
40	165,3	96,3	28,99
20	170,0	95	13,28
0	173,8	—	0

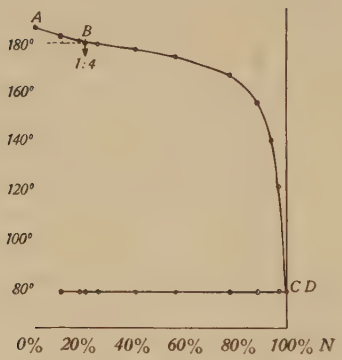


Fig. 3.
Naphtalin mit p-Aminophenol.

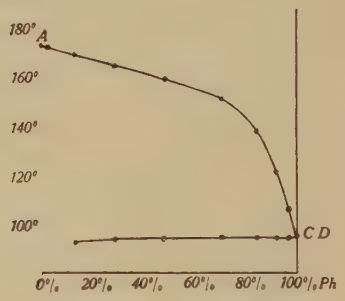


Fig. 4.
Phenanthren mit o-Aminophenol.

Versuche mit Phenanthren und den drei Aminophenolen.

Aus dem Verlauf der Kurve 4 geht hervor, dass in dem System Phenanthren-o-Aminophenol keine Verbindung in der Schmelze auftritt, die eutektische Konzentration bei fast 100 Mol-% Phenanthren liegt, ein Eutektikum aber vorhanden ist, wie das Auftreten der eutektischen Kurve beweist.

Die Systeme Phenanthren-m-Aminophenol und Phenanthren-p-Aminophenol zeigen einen analogen Verlauf. Wie erwartet, tritt

hier ein Knick auf, der eine Molekelverbindung anzeigt. Dieser Knick liegt aber bei 14 Mol-% Phenanthren. Somit muss die entstandene Verbindung ein Verhältnis von 14 Mol-% Phenanthren zu 86 Mol-% Aminophenol aufweisen: das ist aber gerade das Molverhältnis von 1:6, wie es nach der Regel von *Bernoulli* und *Sarasin* zu erwarten war. Analog den Systemen von Naphtalin mit Aminophenol liegt der eutektische Punkt der ortho- und der para-Verbindung bei fast 100% Kohlenwasserstoff, und die Systeme mit der meta-Verbindung haben einen flacher verlaufenden mittleren Teil als diejenigen mit der para-Verbindung. Ferner finden wir hier wieder die Regeln von *Kremann* und *Rodinis* und von *Bernoulli* und *Sarasin* bestätigt.

Tabelle 5.

Phenanthren mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
95	94,3	94,3	92,08
90	98,9	94,3	84,64
86,72	100,8	94,3	80
80	107,3	94,1	71,02
71,0	108,8	94,4	60
60	111,2	94,3	47,88
43,25	111,6	94,2	35
40	112,1	94,3	28,99
21,27	113,1	94,2	14,2
20	113,3	94,2	13,28
15,36	114,5	94,0	10
10	116,0	92,2	6,37
5	117,3	—	3,12
0	117,8	—	0

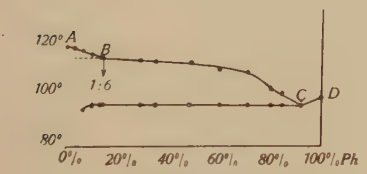


Fig. 5.
Phenanthren mit m-Aminophenol.

Tabelle 6.

Phenanthren mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
97,5	131,7	96,6	95,98
95	150,0	96,7	92,08
90	163,0	96,7	84,64
80	172,2	96,3	71,02
60	178,2	97,0	47,88
43,25	180,5	97,0	35
21,27	183,0	97	14,2
11,54	186,2	94	10
0	187,0	—	0

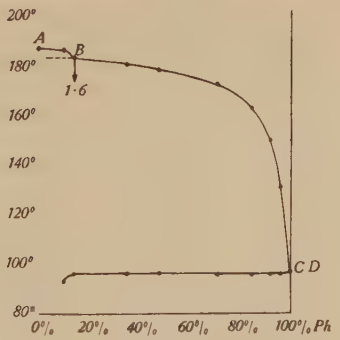


Fig. 6.
Phenanthren mit p-Aminophenol.

Versuche mit Anthracen und den drei Aminophenolen.

Bei den Systemen Anthracen-Aminophenol liegt im Gegensatz zu den Systemen mit Phenanthren-Aminophenol wegen des relativ

hohen Schmelzpunktes von Anthracen die eutektische Konzentration bei allen drei Systemen niedriger als 14 Mol-% Anthracen. Das System Anthracen-o-Aminophenol weist nach dem Verlauf der Kurve keine Verbindung auf, dagegen tritt bei dem System Anthracen-m-Aminophenol ein deutlicher Knick in der Kurve auf, genau der Konzentration 14 Mol-% Anthracen entsprechend; wir haben hier also wieder eine Verbindung im Verhältnis von 1 : 6. Auch bei dem System Anthracen-p-Aminophenol erscheint der Knick bei 14 Mol-% Anthracen, und zwar sehr nahe beim Eutektikum, das bei ca. 8 Mol-% Anthracen liegt. Somit ist auch hier das Auftreten einer Verbindung festgestellt, und die beiden Regeln gelten auch für die Systeme Anthracen-Aminophenol, wie für die bisher besprochenen Zweistoffsysteme.

Die Systeme o-Aminophenol und m-Aminophenol mit Naphtalin und mit Phenanthren ergaben braune, klare Schmelzen, die ein einwandfreies Arbeiten ermöglichten. Die Werte der Tabellen 1—6 sind auf mindestens 0,5° genau. Bei den Systemen mit Anthracen traten bei höheren Temperaturen und längerem Erhitzen Zersetzungsprodukte auf, die sich in Form von Niederschlägen auf Schmelzrohr und Thermometer niederschlugen. Die Ablesungen wurden dadurch besonders für die Ablesung von t_1 erschwert, so dass bei den Tabellen 7—9 Differenzen von 1—2° bei den Temperaturwerten vorkommen können. Jedoch haben sie auf den allgemeinen Verlauf der Kurve keinen Einfluss.

Tabelle 7.

Anthracen mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
90	205,2	168	84,64
80	199,0	167,8	71,02
60	189,0	167,9	47,88
40	178,0	167,8	28,99
22,27	171,5	168,3	15
20	170,0	168,0	13,28
10	171,9	169,0	6,37
5	173,5	169,3	3,12
2,5	173,6	169,3	1,58
0	173,8	—	0

Tabelle 8.

Anthracen mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
90	205,7	—	84,64
80	200,3	—	71,02
71	198,0	118	60
60	194,3	118,5	47,88
40	189,0	118,2	28,99
29,0	184,0	118,5	20
21,27	175,5	118,5	14,2
20	175,0	118,3	13,28
10	159,0	118,9	6,37
5	137,3	118,7	3,12
2,5	118,8	118,6	1,58
0	117,8	—	0

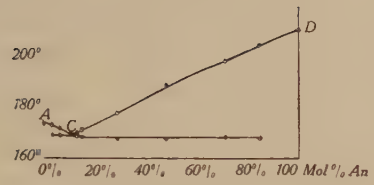


Fig. 7.
Anthracen mit o-Aminophenol.

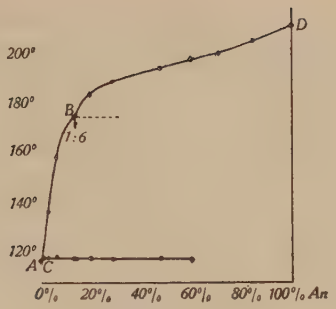


Fig. 8.
Anthracen mit m-Aminophenol.

Tabelle 9.
Anthracen mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
80	203,4	—	71,02
60	197,5	181,0	47,88
40	192,3	181,6	28,99
35,24	191,7	181,6	25
29,0	190,3	181,7	20
21,27	185,2	181,5	14,2
20	184,8	181,7	13,28
15,36	184,3	182,0	10
10	183,3	181,3	6,37
9,44	184,3	182	6
5	186,2	181,3	3,12
0	187,0	—	0

Tabelle 10.
Naphtalin mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	79,9	—	100
90	75,0	73,0	88,37
85	72,7	72,0	82,71
81	71,9	71,9	78,26
80	72,0	72,0	77,15
60	81,3	72,0	55,87
40	87,8	72,0	36,01
20	93,3	71,2	17,42
0	101,5	—	0

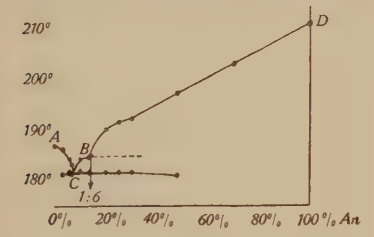


Fig. 9.
Anthracen mit p-Aminophenol.

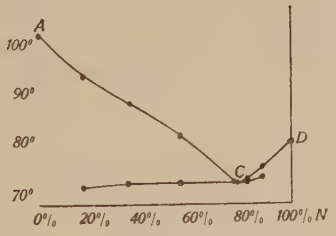


Fig. 10.
Naphtalin mit o-Phenylendiamin.

Versuche mit Naphtalin und den drei Phenylendiaminen.

Mit diesen Systemen beginnt die zweite Gruppe der 18 untersuchten Zweistoffsysteme. Auch sie zeigen im allgemeinen das Verhalten der Systeme der ersten Gruppe, wenn auch etwas weniger scharf ausgeprägt.

Bei den Systemen Naphtalin mit Phenylendiamin wies die ortho-Verbindung eine Schmelzkurve ohne Knicke auf, eine Verbindung trat somit nicht auf. Die meta-Verbindung und die para-Verbindung zeigten dagegen in ihrer Schmelzlinie jeweils bei 20 Mol-% Naphtalin einen Knick, der auf eine Verbindung hinweist, und zwar im Verhältnis von 1 Naphtalin zu 4 Phenylendiaminmolekeln. Alle drei Schmelzlinien weisen einen eutektischen Punkt auf, und zwar die o-Verbindung bei 78 Mol-% Naphtalin, die m-Verbindung bei 10 Mol-%, also links vom Knick bei 20 Mol-%, und die p-Verbindung bei 96½ Mol-%. Ebenso besitzen alle drei Systeme eine eutektische Gerade, bilden also im festen Zustande keine Verbindungen. Die Regeln von *Kremann* und *Rodinis* und von *Bernoulli* und *Sarasin* sind hier abermals bestätigt. Die Werte der Tabellen 10—11 sind auf 0,2° genau, die der Tabelle 12 auf mindestens 1°.

Tabelle 11.

Naphtalin mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	79,9	—	100
95	77,4	—	94,13
90	75,3	—	88,37
82,38	74,0	56,7	80
80	73,6	57,5	77,15
60	72,0	57,8	55,87
40	70,2	57,8	36,01
30	68,2	57,9	26,56
22,85	65,2	58,0	20
15	59,3	57,8	12,96
12	57,8	57,8	10,32
10	58,2	57,9	8,58
5	59,9	—	4,25
0	62,8	—	0

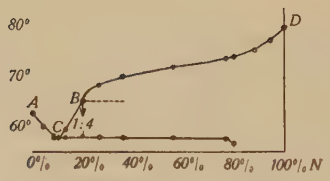


Fig. 11.
Naphtalin mit m-Phenylendiamin.

Tabelle 12.

Naphtalin mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	79,9	—	100
97	78,6	78,2	96,47
95	82,0	78,2	94,13
90	101,0	78,3	88,37
80	114,2	78,2	77,15
70	120,2	78,2	66,32
60	124,3	78,2	55,87
40	128,8	78	36,01
22,85	132,0	79	20
20	132,8	78,7	17,42
10	136,3	79,8	8,58
0	139,9	—	0

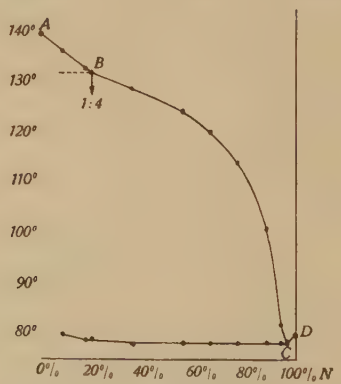


Fig. 12.
Naphtalin mit p-Phenylendiamin.

Versuche mit Phenanthren und den drei Phenylendiaminen.

Bei den drei Schmelzlinien der Systeme Phenanthren mit Phenylendiamin dürfen wir bei der meta-Verbindung und der para-Verbindung wieder einen Knick erwarten, doch muss dieser bei ca. 14 Mol-% Phenanthren liegen, da ja das Phenanthren drei Benzolringe hat. Dies trifft auch zu. Die ortho-Verbindung zeigt keinen Knick, also auch keine Molekelverbindung, in ihrer Schmelzlinie. Der eutektische Punkt liegt bei ihr bei 64½ Mol-% Phenanthren. Die m-Verbindung ergibt eine eutektische Konzentration bei 6,3 Mol-% Phenanthren und einen Knick in der Schmelzlinie bei 14 Mol-% Phenanthren, somit hat die auftretende Molekelverbindung das erwartete Verhältnis 1 : 6. Ebenso weist die Schmelzlinie des Systems mit der para-Verbindung bei 14 Mol-% einen Knick auf, also auch eine Molekelverbindung im Verhältnis 1 : 6, während der eutektische Punkt bei 92 Mol-% Phenanthren liegt. Alle drei Systeme haben eine durchgehende eutektische Gerade ohne Knicke; Molekelverbindungen treten im festen Zustande demnach nicht auf. Die Werte der Tabellen sind auf mindestens 1° genau. Auch hier finden wir die beiden Regeln wieder bestätigt.

Tabelle 13.

Phenanthren mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
90	87,8	—	84,52
80	82,3	81,0	70,83
75	81,2	81,2	64,55
70	82,8	81,2	58,61
62,23	85,2	81,4	50
60	86,5	81,2	47,65
52,34	88,8	81,3	40
40	91,2	81,3	28,81
22,53	94,8	81,0	15
20	95,0	79,8	13,18
10	98,0	—	6,32
0	101,5	—	0

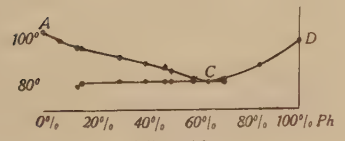


Fig. 13.
Phenanthren mit o-Phenylendiamin.

Tabelle 14.

Phenanthren mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
96,9	94,5	59,3	95
90,33	89,9	60,1	85
90	89,1	59	84,52
80	85,3	59	70,83
79,36	86,0	59	70,0
62,23	83,8	59,7	50
60	82,9	59,2	47,65
40	80,1	59,8	28,81
30	77,3	60,0	20,64
22,53	74,7	60,0	15
20	72,0	60,0	13,18
15	66,2	60,0	9,67
10	60,2	60,0	6,30
5	61,0	60,0	3,12
0	62,8	—	0

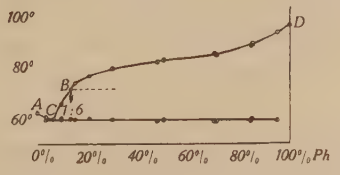


Fig. 14.
Phenanthren mit m-Phenylendiamin.

Tabelle 15.

Phenanthren mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	97,2	—	100
95	93,3	92,4	92,02
90	106,8	92,6	84,52
80	120,1	92,7	70,83
60	127,8	92,7	47,65
40	132,0	92,7	28,81
29,17	132,6	92,4	20
20	134,2	92	13,18
15,48	134,8	—	10
10	136	—	6,32
0	139,9	—	0

Tabelle 16.

Anthracen mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
80	195,5	—	70,83
60	182,0	97,7	47,65
41,38	169,2	99,2	30
40	167,8	99,2	28,81
22,53	150,2	99,6	15
20	146,2	99,8	13,18
10	124,0	99,7	6,32
5	102,8	99,7	3,10
0	101,5	—	0

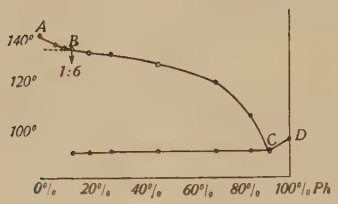


Fig. 15.
Phenanthren mit p-Phenylendiamin.

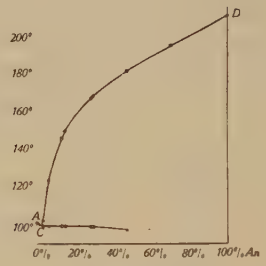


Fig. 16.
Anthracen mit o-Phenylendiamin.

Versuche mit Anthracen und den drei Phenylendiaminen.

Die eutektischen Konzentrationen dieser drei Schmelzdiagramme liegen zwischen 0 und 3 Mol-% Anthracen. Die ortho-Verbindung zeigt den normalen Verlauf ohne Knick, sie bildet also keine Molekelverbindung. Die meta- und die para-Verbindung weisen bei 14 Mol-% Anthracen einen Knick auf, der das Auftreten einer Molekelverbindung erkennen lässt, und zwar im Verhältnis 1 : 6. Die beiden Regeln werden durch diese Befunde abermals bestätigt. Die Werte der Tabellen 16—17 sind mit Ausnahme der Werte an den Enden der eutektischen Geraden auf 0,5° genau, die der Tabelle 18 dagegen differieren bis zu max. 2°, was auf die Zersetzungserscheinungen zurückzuführen ist, die die Ablesungen durch Bildung schwarzer Beschläge an Schmelzrohr und Thermometer erschweren.

Im allgemeinen sind auch bei der zweiten Gruppe die mittleren Kurventeile bei den Systemen mit m-Phenylendiamin flacher als die entsprechenden Kurventeile bei den Systemen mit p-Phenylendiamin.

Tabelle 17.

Anthracen mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
86,82	202,5	—	80
80	197,2	54,5	70,83
71,19	192,3	—	60
60	187,3	58,2	47,65
40	179,2	61,8	28,81
22,53	166,5	62,2	15
20	160,3	62,2	13,18
10	141,2	62,3	6,32
5	115,0	62,4	3,10
2,5	101,0	62,4	1,53
0	62,8	—	0

Tabelle 18.

Anthracen mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100	211,2	—	100
93,68	208,3	127	90
86,82	203,5	127,5	80
71,19	192	135	60
60	187	135	47,65
40	178	136,7	28,81
29,17	172	134,2	20
22,53	163,5	135,2	15
20	160	135	13,18
15,48	156,5	135	10
10	140	135	6,32
5	135	135	3,10
0	139,9	—	0

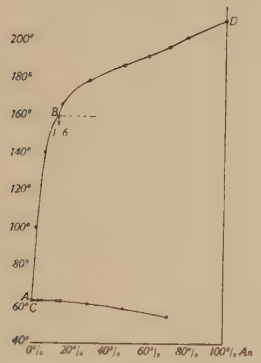


Fig. 17.
Anthracen mit m-Phenylendiamin.

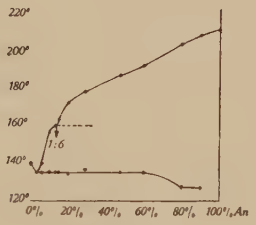


Fig. 18.
Anthracen mit p-Phenylendiamin.

Zusammenfassung:

1) Es wurden die 18 Zweistoffschmelzdiagramme der drei Isomeren von Aminophenol und von Phenylendiamin, jeweils kombiniert mit den Kohlenwasserstoffen Naphtalin, Phenanthren und Anthracen als chemisch indifferentem „Lösungsmittel", durchgemessen.

2) Bei allen Versuchsreihen wurde die Regel von *Kremann* und *Rodinis* bestätigt gefunden, wonach die meta- und die para-Verbindung Molekelverbindungen mit dem Lösungsmittel bilden, die ortho-Verbindungen aber nicht.

3) Bei allen 12 Systemen mit meta- oder para-Verbindungen lässt sich die entstehende Molekelverbindung durch die Formel 1 : 2 n wiedergeben, wobei n die Zahl der Benzolringe des Kohlen-

wasserstoffes ist und also 2 *n* die darausfolgende Zahl der „freien Flächen“ auf den Benzolringen des Kohlenwasserstoffes bedeutet, wo Platz zum Anlagern für je einen Benzolkern der zweiten Komponente des betreffenden binären Systemes ist. Die Regel von *Bernoulli* und *Sarasin* finden wir somit ebenfalls bestätigt.

4) Ein prinzipieller Unterschied in bezug auf die Fähigkeit zur Bildung von Molekelverbindungen scheint zwischen Phenanthren und Anthracen trotz ihrer verschiedenen Struktur nicht zu bestehen.

Lebenslauf.

Ich, Michael Paul Lotter, Bürger von Basel, bin geboren am 1. Oktober 1898 in Dortmund (Westfalen), als Sohn des Johann Lotter, alt-Braumeister, und der Maria geb. Ebbert, kam aber schon im Februar 1899 nach Basel, wo ich zu gegebener Zeit die Primarschule und die ehemalige Untere und Obere Realschule besuchte. Nach Bestehen der Reifeprüfung im Herbste 1917 trat ich für vier Monate eine Stelle bei der Gesellschaft für chemische Industrie an, hierauf eine solche bei den Chemischen Fabriken Lonza A.G. Basel, wo ich im Versuchslaboratorium, zuletzt als Hilfschemiker, bis Ende 1924 arbeitete. Schon im Sommersemester 1918 hatte ich mich zum Besuche einiger Vorlesungen immatrikulieren lassen, nun begann ich meine Studien, zuerst an der anorganischen Abteilung und darauf an der organischen Abteilung der Universität, die ich mit dem Vorexamen in anorganischer und physikalischer bzw. organischer Chemie abschloss. Im Jahre 1928/29 absolvierte ich den Lehrerbildungskurs am Kantonalen Lehrerseminar, wo ich im Herbste 1928 die wissenschaftliche Fachprüfung und im Frühjahr 1929 die pädagogische Prüfung für die Mittelstufe ablegte. Seit Frühjahr 1929 bin ich als Lehrer an der Allgemeinen Gewerbeschule tätig, wo ich im Frühjahr 1931 definitiv angestellt wurde. In der Zwischenzeit arbeitete ich mich an der Anstalt für physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. L. Bernoulli in einige Fachgebiete ein und begann hierauf die vorliegende Arbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Kurse der nachfolgenden HH. Professoren und Privatdozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, A. Buxtorf, Fr. Fichter, H. Gschwind, P. Häberlin, A. Hagenbach, O. Mathies, H. Preiswerk, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, C. Schmidt†, G. Senn, O. Spiess, H. Veillon, W. Zehnder, H. Zickendraht und Fr. Zschokke.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen, besonders aber Herrn Professor Dr. A. L. Bernoulli, aus dessen Anregungen heraus die vorliegende Arbeit entstanden ist und der mir während meiner Arbeit immer ein besonderes Verständnis und Entgegenkommen bewiesen hat.

Basel, den 3. Dezember 1932.